

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3301931号

(P3301931)

(45)発行日 平成14年 7 月15日 (2002. 7. 15)

(24)登録日 平成14年 4 月26日 (2002. 4. 26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-357964

(22)出願日 平成 8 年12月27日 (1996. 12. 27)

(65)公開番号 特開平10-188982

(43)公開日 平成10年 7 月21日 (1998. 7. 21)

審査請求日 平成12年 8 月 7 日 (2000. 8. 7)

(73)特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

三洋電機株式会社内

(72)発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

三洋電機株式会社内

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

三洋電機株式会社内

(74)代理人 100095762

弁理士 松尾 智弘

審査官 天野 斉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、前記複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも 0.9~1.2 であり、且つ前者の原子比が後者の原子比よりも大きいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】前記複合酸化物が、 $Li_a Co_{1-x-y} Ni_x Mn_y O_2$ (但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくはこの種の電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、複合酸化物の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、アルカリ水溶液を電解液として使用するアルカリ電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないために、正極活物質を適宜選定することにより、高電圧設計が可能であるなどの理由から、注目されている。

【0003】而して、リチウム二次電池の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などのリチウムと

遷移元素との原子比が1:1の複合酸化物がよく知られている。

【0004】しかしながら、この種の複合酸化物を使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が良くないという問題がある。この種の複合酸化物は、電解液と反応したり、充放電の繰り返しにより結晶構造が変化したりして、劣化し易いからである。

【0005】 LiCoO_2 の充放電サイクル特性を改善した複合酸化物として、 Li_xCoO_2 ($1.05 \leq x \leq 1.3$) が提案されている (特開平3-127454号公報参照)。リチウムとコバルトの原子比 (Li原子/Co原子) を1より大きくすることにより、結晶構造の安定化を図ったものである。

【0006】しかしながら、本発明者らが検討した結果、 Li_xCoO_2 ($1.05 \leq x \leq 1.3$) を正極活物質として使用しても、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池は得られないことが分かった。

【0007】したがって、本発明は、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池 (以下、「本発明電池」と称する) は、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、前記複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9~1.2であり、且つ前者の原子比が後者の原子比よりも大きいことを特徴とする。なお、本明細書において、リチウムと遷移元素の原子比とは、リチウム原子と遷移元素原子との比の値 (Li原子/遷移元素原子) をいう。

【0009】上記複合酸化物としては、組成式 $\text{Li}_{a-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) で表される、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物が例示される。

【0010】粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9~1.2に規制される。これらの原子比が0.9未満の場合は、容量が減少する。一方、1.2を超えた場合は、過剰なリチウムが偏析相を生成して結晶構造が不均一になるため充放電サイクル特性が低下する。

【0011】本発明の特徴は、リチウムと特定の遷移元素 (コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素) との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善するために、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比が粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比より大き

い複合酸化物を正極活物質として使用した点にある。それゆえ、負極材料、電解液などの電池を構成する他の材料については特に制限は無く、リチウム二次電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0012】電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及び1,3-ジオキソラン又はこれらの2種以上の混合溶媒に、電解質塩として LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 又は $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ を溶かした溶液が例示される。

【0013】負極材料としては、金属リチウム；リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金；及び黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。

【0014】上述の如き構成の本発明電池が充放電サイクル特性に優れる理由は、定かでないが、次の如く推察される。

【0015】粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比と、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比とが同一の複合酸化物の場合、すなわち粒子全体が均一な組成の複合酸化物の場合は、充放電時の結晶構造の安定性は粒子表面と粒子内部とで等しいように思われがちであるが、実際には、電解液に接する粒子表面は、粒子内部に比べて、化学的に高活性 (不安定) である。特に、充放電時に複合酸化物と電解液との間を往来するリチウムイオン (Li^+) は、粒子表面では結晶中に強固に束縛された状態ではなく、溶媒和などにより、粒子内部に比べて、化学的に不安定な状態にある。このような粒子表面が化学的に不安定な複合酸化物は、電解液と反応したり、充放電の繰り返しにより結晶構造が変化したりして、劣化し易い。

【0016】一方、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比が粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比より大きいリチウム・遷移元素複合酸化物の場合は、粒子表面の方が粒子内部に比べてリチウムイオンを安定化し易い。このため、粒子内部のリチウムイオンが粒子表面に引きつけられて粒子表面が安定化するので、劣化しにくい。

【0017】但し、粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比と粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比とに過大な差があると、粒子表面と粒子内部との結晶構造の連続性が低下するために、粒子内部のリチウムイオンを粒子表面が引きつけにくくなり、粒子表面の安定化が阻害される。本発明における複合酸化物は、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9~1.2であり、原子比の

差は最大でも0.3と小さいので、原子比の差が過大なために粒子表面の安定化が阻害されるというようなことはない。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】（実験1）この実験では、本発明をリチウムとコバルトとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0020】炭酸リチウムと水酸化コバルトとを、リチウムとコバルトの原子比1:1で混合し、空気中にて850°Cで20時間加熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径5μmのLiCoO₂を得た。また、炭酸リチウムと水酸化コバルトとを、リチウムとコバルトの原子比1.1:1で混合し、空気中にて850°Cで20時間加熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径1μmのLi_{1.1}CoO₂を得た。次いで、LiCoO₂とLi_{1.1}CoO₂とを、重量比9:1で充分に混合し、空気中にて700°Cで10時間加熱処理して、粒子表面がLi_{1.1}CoO₂からなり、粒子内部がLiCoO₂からなるリチウムとコバルトとの複合酸化物を得た。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を成形圧2トン/cm²で直径20mmの円盤状に加圧成形し、250°Cで2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0021】金属リチウムの圧延板を直径20mmの円

盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0022】プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、LiClO₄（過塩素酸リチウム）を1モル/リットル溶かして、電解液を調製した。

【0023】上記の正極、負極及び電解液を用いて、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A1を作製した（電池寸法：外径20.0mm；厚み2.5mm）。セパレータには、ポリプロピレン製の多孔膜を使用した。

【0024】さらに、表1に示す種々の複合酸化物を先と同様にして調製し、これらを正極活物質として使用して、本発明電池A2～A6及び比較電池B1～B11を作製した。使用した複合酸化物はいずれも、粒子内部を構成すべき平均粒径5μmのリチウムとコバルトとの複合酸化物と、粒子表面を構成すべき平均粒径1μmのリチウムとコバルトとの複合酸化物とを、重量比9:1で混合し、加熱処理して作製したものである。なお、粒子表面と粒子内部とが同一の組成の複合酸化物（比較電池B1～B6で使用する複合酸化物）も、平均粒径が異なる2つの同組成のリチウムとコバルトとの複合酸化物を、混合し、加熱処理して作製したものである。

【0025】上記の本発明電池A1～A6及び比較電池B1～B11について、3mAで4.3Vまで充電した後、3mAで3Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。充放電サイクル寿命は、最大放電容量の80%に放電容量が低下するまでの充放電サイクル数をもって評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

電池	LiとCoの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A1	1.0	1.1	151	136
A2	1.0	1.2	153	135
A3	0.9	1.0	152	132
A4	0.9	1.1	152	132
A5	0.9	1.2	152	133
A6	1.1	1.2	151	134
B1	0.8	0.8	85	117
B2	0.9	0.9	125	130
B3	1.0	1.0	136	136
B4	1.1	1.1	138	137
B5	1.2	1.2	135	137
B6	1.3	1.3	135	138
B7	1.0	0.8	132	135
B8	1.0	1.3	133	136
B9	1.2	0.9	135	137
B10	1.2	1.0	136	136
B11	1.2	1.1	135	137

【0027】表1に示すように、本発明電池A1～A6は、比較電池B1～B11に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルトの原子比が粒子内部のリチウムとコバルトの原子比よりも大きいリチウムとコバルトとの複合酸化物を正極活

物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0028】（実験2）この実験では、本発明をリチウムとニッケルとの複合酸化物を正極活物質とするリチウ

ム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0029】水酸化コバルトに代えて水酸化ニッケルを使用し、酸素雰囲気中にて加熱処理したこと以外は実験1と同様にして、表2に示す粒子表面及び／又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとニッケルとの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A7～A12及び比較電池B1

2～B22を作製した。次いで、各電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

電池	LiとNiの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A7	1.0	1.1	147	181
A8	1.0	1.2	146	182
A9	0.9	1.0	144	180
A10	0.9	1.1	144	180
A11	0.9	1.2	142	180
A12	1.1	1.2	143	182
B12	0.8	0.8	65	163
B13	0.9	0.9	122	180
B14	1.0	1.0	129	182
B15	1.1	1.1	134	184
B16	1.2	1.2	134	185
B17	1.3	1.3	133	185
B18	1.0	0.8	128	180
B19	1.0	1.3	129	179
B20	1.2	0.9	132	183
B21	1.2	1.0	133	181
B22	1.2	1.1	132	181

【0031】表2に示すように、本発明電池A7～A12は、比較電池B12～B22に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとニッケルの原子比が粒子内部のリチウムとニッケルの原子比よりも大きいリチウムとニッケルとの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0032】(実験3) この実験では、本発明をリチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0033】複合酸化物合成原料として、炭酸リチウ

ム、水酸化コバルト及び水酸化ニッケルを使用したこと以外は実験1と同様にして、表3に示す粒子表面及び／又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A13～A18及び比較電池B23～B33を作製した。なお、複合酸化物を作製する際の水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの混合モル比は全て、9:1とした。次いで、各電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

電池	Liと、Co及びNiとの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A13	1.0	1.1	152	138
A14	1.0	1.2	153	138
A15	0.9	1.0	153	132
A16	0.9	1.1	152	132
A17	0.9	1.2	152	133
A18	1.1	1.2	152	136
B23	0.8	0.8	87	119
B24	0.9	0.9	126	133
B25	1.0	1.0	136	139
B26	1.1	1.1	137	138
B27	1.2	1.2	135	136
B28	1.3	1.3	134	135
B29	1.0	0.8	134	136
B30	1.0	1.3	135	133
B31	1.2	0.9	135	135
B32	1.2	1.0	137	135
B33	1.2	1.1	135	135

【0035】表3に示すように、本発明電池A13～A

18は、比較電池B23～B33に比べて、充放電サイ

寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルト及びニッケルとの原子比が粒子内部のリチウムとコバルト及びニッケルとの原子比よりも大きいリチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0036】(実験4) この実験では、本発明をリチウムとコバルトとニッケルとマンガンとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0037】複合酸化物合成原料として、炭酸リチウム、水酸化コバルト、水酸化ニッケル及び二酸化マンガンを使用し、酸素雰囲気中にて加熱処理したこと以外は

実験1と同様にして、表4に示す粒子表面及び／又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとコバルトとニッケルとマンガンの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A19～A24及び比較電池B34～B44を作製した。なお、複合酸化物を作製する際の水酸化コバルトと水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合モル比は全て、1:7:2とした。次いで、各電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

電池	Liと、Co、Ni及びMnとの原子比		充放電サイクル寿命(回)	最大放電容量(mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A19	1.0	1.1	145	181
A20	1.0	1.2	147	182
A21	0.9	1.0	144	179
A22	0.9	1.1	145	180
A23	0.9	1.2	145	180
A24	1.1	1.2	145	181
B34	0.8	0.8	67	163
B35	0.9	0.9	124	180
B36	1.0	1.0	127	182
B37	1.1	1.1	133	182
B38	1.2	1.2	136	184
B39	1.3	1.3	132	184
B40	1.0	0.8	130	181
B41	1.0	1.3	129	182
B42	1.2	0.9	132	182
B43	1.2	1.0	133	183
B44	1.2	1.1	132	183

【0039】表4に示すように、本発明電池A19～A24は、比較電池B34～B44に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルト、ニッケル及びマンガンの原子比が粒子内部のリチウムとコバルト、ニッケル及びマンガンの原子比よりも大きいリチウムとコバルトとニッケルとマンガンの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0040】上記の実験1～4における比較電池B1～B6、B12～B17、B23～B28、B34～B3

9の作製では、粒子表面と粒子内部とが同一の組成の複合酸化物として、平均粒径が異なる2つの同組成の複合酸化物粉末を、混合し、加熱処理して作製したものを使用した。平均粒径が5 μ mの複合酸化物粉末を単独使用した場合も、上記の比較電池の場合とほぼ同じ結果しか得られないことを別途確認した。

【0041】

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内
(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(56) 参考文献 特開 平 6 - 111819 (J P , A)
特開 平 7 - 235292 (J P , A)
特開 平 8 - 162114 (J P , A)
特開 平 8 - 171935 (J P , A)
特開 平 2 - 220357 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷ , D B 名)

H01M 4/36 - 4/62

H01M 4/02 - 4/04

H01M 10/40

JP Patent No. 3301931

[Claim 1]

A lithium secondary battery having a positive electrode active material comprising a composite oxide formed from lithium and at least one transition element selected from the group consisting of cobalt, nickel and manganese, wherein

with respect to the atom ratio of lithium on the surfaces of the particles of said composite oxide to said transition element and the atom ratio of lithium inside the particles to said transition element, both of the atom ratios are in the range from 0.9 to 1.2 and the former atom ratio is greater than the latter atom ratio.

[Claim 2]

A lithium secondary battery set forth in claim 1, wherein said composite oxide comprises $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (where $0.9 \leq a \leq 1.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $0 \leq x+y \leq 1$).

THIS PAGE BLANK (USPTO)